

Fernando Méndez, Alí Sulbarán, Dariana Erazo, Jorge Uzcátegui, Johana Peña, Yelinda Araujo, Freddy Ampueda, Fernando Millán.

Determinación de plaguicidas organoclorados en suelos agrícolas de un estrato altitudinal del municipio Rivas Dávila, estado Mérida Venezuela.

Organochlorine pesticides determination in agricultural soils of an altitudinal stratum in the Rivas Dávila municipality, Mérida State Venezuela

Fernando Méndez¹

Alí Sulbarán¹

Dariana Erazo¹

Jorge Uzcátegui¹

Johana Peña¹

Yelinda Araujo²

Freddy Ampueda³

Fernando Millán⁴

Fecha de recepción: 21/02/2018

Fecha de aceptación: 01/08/2019

Resumen

Se extrajeron 20 POC's con porcentajes de extracción entre 83,73 % para metoxicloro y 104,15 para p,p'-DDE. Se extrajeron 39 muestras compuestas por una metodología asistida por ultrasonido optimizada previamente y se cuantificaron por cromatografía de gases con detector de captura electrónica. Las concentraciones de residuos de POC's fueron; α - HCH 1,862-3,881 $\mu\text{g/L}$; β - HCH 1,267-45,414 $\mu\text{g/L}$; γ - HCH 1,242-5,932 $\mu\text{g/L}$; δ - HCH 1,157-4,443 $\mu\text{g/L}$; aldrín 1,203-8,399 $\mu\text{g/L}$; dieldrín 1,044-9,760 $\mu\text{g/L}$; β -endosulfán 2,344-7,534 $\mu\text{g/L}$; endosulfán sulfato 1,617-50,883 $\mu\text{g/L}$; heptacloro 1,056-8,909 $\mu\text{g/L}$; o,p'-DDD 3,380-11,087 $\mu\text{g/L}$; p,p'-DDT 2,334-842,413 $\mu\text{g/L}$; o,p'-DDT 1,819-99,948 $\mu\text{g/L}$; o,p'-DDE 1,738-5,362

¹Laboratorio de Investigación en Físico-química Orgánica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. Telf.: 0274-2401377. E-mail: jorevzca@gmail.com

²INIA, Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias, Mérida, Venezuela.

³Laboratorio de Investigación en Espectroscopia Analítica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.

⁴IUPSM. Instituto Universitario Politécnico Santiago Mariño, Mérida, Venezuela.

$\mu g/L$; p,p'-DDD 1,368-210,504 $\mu g/L$; p,p'-DDE 1,063-14,419 $\mu g/L$; metoxicloro 6,011-45,834 $\mu g/L$. La concentración más alta de POC's, es p,p'-DDT con 842,413 $\mu g/L$. α -Endosulfán y heptacloro exo-epóxido se encontraron en una muestra, con concentraciones de 2,394 $\mu g/L$ y 1,475 $\mu g/L$ respectivamente. Es importante destacar que los plaguicidas organoclorados endrín y heptacloro endo-epóxido no se detectaron en ninguna de las muestras. La comparación de estos análisis con los Niveles Genéricos de Referencia, indican que los suelos del primer estrato altitudinal del municipio Rivas Dávila del estado Mérida, Venezuela, se encuentran potencialmente contaminados con los plaguicidas organoclorados $\alpha - HCH$, $\beta - HCH$, $\gamma - HCH$, aldrín, dieldrín, α -endosulfán, β -endosulfán, endosulfán sulfato, metoxicloro, heptacloro, heptacloro exo-epóxido, p,p'-DDT.

Palabras clave: Plaguicidas organoclorados, suelos agrícolas, cromatografía de gases, municipio Rivas Dávila, estrato altitudinal.

Abstract

A specified number of POC's (20), were extracted with extraction percentages between 83.73% for methoxychlor and 104.15 for p, p'-DDE. 39 composite samples were extracted by a previously optimized ultrasonic-assisted methodology and quantified by gas chromatography with electronic capture detector. The residue concentrations of POC's were; $\alpha - HCH$ 1,862-3,881 $\mu g/L$; $\beta - HCH$ 1,267-45,414 $\mu g/L$; $\gamma - HCH$ 1,242-5,932 $\mu g/L$; $\delta - HCH$ 1,157-4,443 $\mu g/L$; aldrin 1,203-8,399 $\mu g/L$; dieldrin 1,044-9,760 $\mu g/L$; $\beta - endosulfan$ 2,344-7,534 $\mu g/L$; endosulfan sulfate 1,617-50,883 $\mu g/L$; heptachlor 1,056-8,909 $\mu g/L$; o,p'-DDD 3,380-11,087 $\mu g/L$; p,p'-DDT 2,334-842,413 $\mu g/L$; o,p'-DDT 1,819-99,948 $\mu g/L$; o,p' -DDE 1,738-5,362 $\mu g/L$; p,p'-DDD 1,368-210,504 $\mu g/L$; p,p'-DDE 1,063-14,419 $\mu g/L$; methoxychlor 6,011-45,834 $\mu g/L$. The highest concentration of POC's is p,p'-DDT with 842,413 $\mu g/L$. The $\alpha - endosulfan$ and heptachlor exo-epoxide were found in a sample, with concentrations of 2,394 $\mu g/L$ and 1,475 $\mu g/L$, respectively. It is important to note that organochlorine pesticides endrin and heptachlor endo-epoxide was not detected in any of the samples. The comparison of these analyzes with the Generic Reference Levels indicates that the first altitudinal stratum of the Rivas Davila municipality, are potentially contaminated with the organochlorinated pesticides $\alpha - HCH$, $\beta - HCH$, $\gamma - HCH$, aldrin, dieldrin, $\alpha - endosulfan$, $\beta - endosulfan$, endosulfan sulfate, methoxychlor, heptachlor, heptachlor exo-epoxide, p,p'-DDT.

Keywords: Organochlorine pesticides, agricultural soils, gas

chromatography, municipality Rivas Dávila, altitudinal stratum.

Introducción

Los agricultores que hacen vida productiva en el Municipio Rivas Dávila del Estado Mérida, aplican de forma incontrolada y sin ninguna restricción sanitaria una gran variedad de sustancias químicas tales como plaguicidas de todo tipo sobre los cultivos que constituyen su sustento de vida económica.

Entre los agrotóxicos que usan, podrían estar los plaguicidas organoclorados (POC's). Aunque la producción, utilización y comercialización de plaguicidas organoclorados está oficialmente prohibida, estos llegan a los productores del campo por contrabando o mezclados en otras formulaciones y son indirectamente aplicados a los suelos.

Como consecuencia primaria los suelos han recibido ingentes cantidades de contaminantes que a la fecha podrían presentar cantidades residuales importantes de agrotóxicos tipo organoclorados. Por tanto, se requiere monitorear la concentración de plaguicidas organoclorados, para así determinar la posible contaminación presente en los suelos agrícolas por estos plaguicidas en un estrato altitudinal específico del Municipio Rivas Dávila.

Los suelos agrícolas contaminados con POC's u otro tipo de agrotóxicos, pueden transformarse en materia inerte con el tiempo, además de trasladar en el entretiempo cierto grado de sustancias contaminantes a los alimentos de consumo masivo, originando como consecuencia ulteriores afectaciones en la salud de la población en general.

La actividad agrícola del estado Mérida se califica como una de las más desarrolladas del país, por ser altamente productiva, tecnificada y generadora de bienestar económico. No obstante, para lograr que esta actividad sea sustentable y mantener las demandas del mercado, se ha requerido del uso constante de grandes cantidades de agroquímicos, lo que ha tenido como consecuencia la degradación del suelo, la contaminación del medio ambiente y efectos adversos en la salud de los seres vivos (Oficina Estatal de Información para el Desarrollo Rural Sustentable de Sonora [OEIDRUS, 2011]).

Los suelos destinados al uso agrícola son susceptibles a la acumulación de todo tipo de agroquímicos, entre ellos, los plaguicidas organoclorados (POC's). Esto debido a los procesos de adsorción de la materia orgánica acumulada por el uso de fertilizantes orgánicos y a la retención en agua [Rawls, Brakensiek y Saxton, 1982]. Esta acumulación

puede afectar la capacidad del suelo para realizar sus funciones de producción biológica, protección ambiental y sustento de la salud humana (Organización Mundial de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación [FAO, 2009]).

Los suelos agrícolas del estado Mérida, específicamente los ubicados en el Municipio Rivas Dávila, han recibido por mucho tiempo grandes cantidades de diversos insumos químicos entre ellos cantidades no cuantificadas de (POC's). Los POC's y sus metabolitos poseen gran toxicidad y por lo tanto, representan un riesgo comprobado para la salud y el medio ambiente debido a su bioacumulación, volatilidad y persistencia. Estas sustancias de gran toxicidad son muy estables en el ambiente por lo que requieren desde meses hasta 25 años o más para su degradación a formas menos dañinas (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios [COFEPRIS, 2004]). Precisamente su volatilidad les permite migrar por deriva a grandes distancias por aire o por agua, depositarse en el suelo y bioacumularse en las cadenas tróficas [Yu, 2008].

Aunque el uso de POC's, es ilegal, en términos generales, han sido utilizados extensamente para la agricultura en América Latina durante las últimas décadas (Informe preliminar de inventario sobre contaminantes orgánicos persistentes) [Koning, Cantahede y Benavides, 1994]. En particular, se han utilizado considerables cantidades en México [Hernández y Hansen, 2011, Yáñez y Camarena, 2019] para cultivos comerciales. En años más recientes, el uso de plaguicidas organoclorados se ha restringido a programas de salud pública contra enfermedades como la malaria [Roberts et al., 1997]. Los estudios sobre plaguicidas organoclorados (POC's) en suelos agrícolas en el estado Mérida son escasos, entre ellos está el realizado en Pueblo Llano [Uzcátegui, Araujo y Mendoza, 2011], Mérida, donde se reporta la presencia de residuos de DDT y sus metabolitos DDE, DDD, además de α -endosulfán, β -endosulfán, endosulfán sulfato, aldrín, dieldrín, endrín, en suelos agrícolas del Municipio Pueblo Llano.

Actualmente en Venezuela ninguno de los decretos o leyes, como la Ley Orgánica del Ambiente [Ley Orgánica del Ambiente, 2006] o la Ley Forestal de Suelos y Aguas [Ley Forestal de Suelos y Aguas, 2007], establecen parámetros que regulen la concentración de plaguicidas organoclorados en suelos, aun cuando (como se encuentra ampliamente documentado), estas sustancias impactan negativamente al ambiente. Debido a la falta de información en Mérida y en Venezuela sobre el uso histórico y reciente de los POC's incluidos en el Convenio de Estocolmo, el presente trabajo de investigación tiene como uno de sus objetivos elucidar y cuantificar la presencia de plaguicidas organoclorados en suelos agrícolas de un estrato altitudinal del Municipio Rivas Dávila del estado Mérida.

Materiales y métodos

Área de estudio. El estudio se realizó en el municipio Rivas Dávila, estado Mérida, Venezuela, el cual forma parte del sistema de la cadena montañosa de los Andes Venezolanos, caracterizados por presentar grandes variaciones altitudinales. La investigación se desarrolló en el estrato altitudinal comprendido entre 800 y 2.000 msn, denominado para efectos de este estudio, primer estrato altitudinal, donde se encuentran las principales zonas agrícolas del estrato altitudinal seleccionado. Estos incluyen campos agrícolas con diferentes tipos de sistemas de riego, cultivos intensivos y con cultivos históricos de 1.950 a 2.017. Esta información se recopiló en las fuentes académicas, gubernamentales y mediante entrevistas realizadas a los productores o encargados de los campos agrícolas. Los criterios de inclusión se aplicaron sin importar que los campos estuvieran activos, en descanso o abandonados. Se debe destacar que el estrato altitudinal del Municipio Rivas Dávila estudiado, está conformado en términos generales por tres grandes unidades de relieve, la vertiente derecha del Río Mocotíes, la vertiente izquierda y el fondo de valle, características de zonas montañosas andinas. En el sitio se observan alineaciones de montaña que se encuentran separadas por profundos valles intramontañosos.

Recolección de muestras. El muestreo de los suelos agrícolas, se llevó a cabo en fincas de la zona en estudio, entre los meses de marzo a junio del 2.016, previa autorización del dueño o encargado, siguiendo lo establecido en el Programa de Monitoreo Ambiental del Laboratorio de Físicoquímica Orgánica (LFQO). Para diferenciar de la mejor manera la ubicación de las diferentes fincas, se dividió el estrato altitudinal en 6 sectores del municipio Rivas Dávila a saber: El Potrero (SEP), Mesa de Adrián (SMA), El Dique (SED), Mesa de los Uvitos (SMDLU), Mesa de la Laguna (SMDLL) y La Playa (SLP). Los terrenos en estudio se dividieron en estratos o subgrupos con cierta homogeneidad en el terreno y en cada estrato se realizó un muestreo aleatorio simple estratificado. En cada finca se recolectaron 12 sub muestras para obtener una muestra compuesta representativa de la superficie del terreno cultivado a una profundidad comprendida entre la superficie y 20 cm [Uzcátegui, Araujo y Mendoza, 2011]. Se recolectaron 39 muestras en total tomadas de las fincas distribuidas en los seis sectores en estudio, que luego fueron trasladadas al LFQO del Departamento de Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, en donde fueron almacenadas a $-4^{\circ}C$ y posteriormente fueron secadas por tres días consecutivos a temperatura ambiente en bandejas plásticas para remover astillas de madera, piedras o ramas. Luego se realizó el tamizado, a través de un tamiz de 2 micras, para lograr la homogeneización de la muestra y tener partículas de tamaños prácticamente uniforme, para posteriormente realizar la etapa de extracción y cuantificación.

Metodología Experimental.

Reactivos: Hexano (C_6H_{12}) Fisher Scientific. Grado HPLC, 99,0% de pureza, diclorometano (CH_2Cl_2) Fisher Scientific. Grado HPLC, 99,0% de pureza, acetonitrilo (C_2H_3N) J.T. Baker. 99,4% de pureza. Las especificaciones de los estándares utilizados, para la optimización de las condiciones instrumentales, para la realización de las curvas de calibrado y de los experimentos para estudios de porcentajes de extracción, se especifican a continuación: **Mezcla 1.** AccuStandard 1,0 mg/mL en metil-terc-butil éter 1mL. Código: M-508P-A, 99,99% de pureza. Contiene los POCs: $\alpha - HCH$, $\beta - HCH$, $\delta - HCH$, Heptacloro, Aldrín, Heptacloro Epóxido, $\alpha - Endosulfan$, p,p'-DDE, Dieldrin, Endrín, $\beta - Endosulfan$, p,p'-DDD, Endosulfan Sulfato, p,p'-DDT, Metoxicloro y $\gamma - HCH$. **Mezcla 2.** AccuStandard 1,0 mg/mL en metil-terc-butil éter 1mL. Código: ISO6468-PEST Lote: 211011259. 99,99% de pureza. Contiene los POCs: $\alpha - HCH$, $\beta - HCH$, $\delta - HCH$, $\gamma - HCH$, p,p'-DDT, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, Metoxicloro, Aldrín, Dieldrin, Endrín, Heptacloro, Heptacloro Epóxido (Isomero A), Heptacloro Epóxido (Isomero B), $\alpha - Endosulfan$ y $\beta - Endosulfan$.

Procedimiento Experimental. La extracción de los POC's presentes en las muestras de suelo se realizó por extracción asistida por ultrasonidos. El método reportado [Méndez, 2017] implica el uso de 2,0 g de suelo agrícola para extraer 21 POC's con 45 mL de una mezcla de solventes en proporción 3:1:1 v/v de acetonitrilo:hexano:diclorometano, por 30 minutos de sonicación a $30^\circ C$ en tres extracciones sucesivas con 20, 15 y 10 mL de solvente respectivamente, centrifugando por 5 min cada extracción.

Cuantificación. Especificación instrumental. Cromatógrafo de Gases VARIAN Modelo CP-3800, configurado con Inyector 1079 a $T = 220^\circ C$, Split-Splitless con $Split = 2$, y una Columna Capilar Varian CP-Sil 19 CB, 30 m x 0,25 mm DI, 0,25 μm DF, WCOT FUSED SILICA y Detector de Captura Electrónica con fuente de ^{63}Ni a $300^\circ C$. Gas de arrastre: Helio a 1,2 mL/min., y gas de complemento: Nitrógeno a 29 mL/min. La cuantificación de los analitos se realizó por intermedio del programa Starwork Station versión 6,2.

Resultados

Concentración de los POC's en los suelos de los diferentes sectores del primer estrato altitudinal del municipio Rivas Dávila.

La identificación química estructural de los POC's que no están presentes en las 39 muestras analizadas, conjuntamente con el porcentaje defrecuencia de aparición y las concentraciones determinadas más altas se presentan en la tabla 1. Los resultados indica que los plaguicidas hepcloro endo-epóxido, heptacloro exo-epóxido, no están presentes en ninguna de las 39 muestras analizadas.

El POC's p,p'-DDT es el que aparece con mayor frecuencia en todos los sectores, a excepción del sector SMDLU. El plaguicida p,p'-DDT se pudo cuantificar en el 92,3% de las muestras recolectadas, seguido por uno de sus metabolitos el p,p'-DDD (69,2%). Este es un agrotóxico de alta peligrosidad, altamente liposoluble y persistente. Es posible que el p,p'-DDT migre hacia los suelos, alimentos y hacia fluidos humanos. Sin embargo, la presencia de los demás organoclorados es sumamente preocupante por los efectos biológicos que producen en el organismo humano. El porcentaje de mayor frecuencia de aparición, de los 20 POC's analizados se presenta en la figura 1.

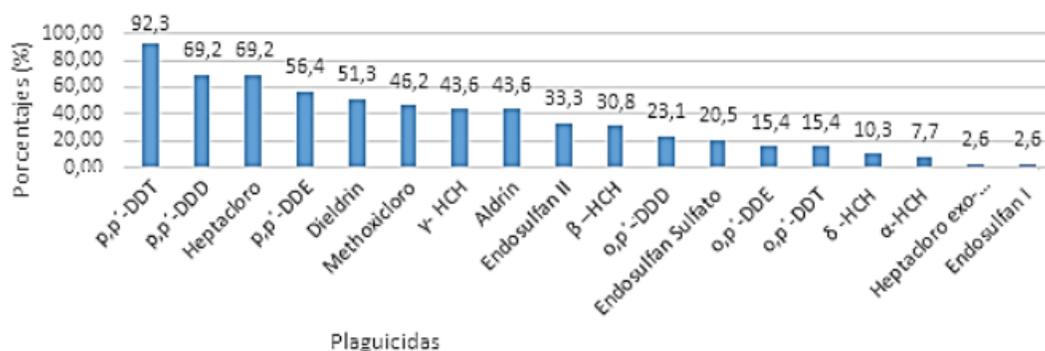


Figure 1: Porcentajes de frecuencia de aparición, de POC's en el primer estrato altitudinal del municipio Rivas Dávila.

Plaguicidas Organoclorados en Suelos

Table 1: POC's ausentes, POC's con mayor frecuencia de aparición y POC's con mayor concentración.

	Sectoros					
	SEP	SED	SMDA	SMDLL	SLP	SMDLU
Nro. Muestras	6	6	6	5	14	2
POC's ausentes	α - <i>HCH</i> , heptacloro endo-epóxido, heptacloro exo-epóxido	δ - <i>HCH</i> , heptacloro exo-epóxido, heptacloro endo-epóxido, o,p'-DDE, α - <i>endosulfan</i> , endrín y o,p'-DDT	α - <i>HCH</i> , heptacloro exo-epóxido, heptacloro endo-epóxido δ - <i>HCH</i>	α - <i>HCH</i> , heptacloro exo-epóxido, heptacloro endo-epóxido δ - <i>HCH</i> , α - <i>endosulfan</i> , endrín, o,p'-DDT, β - <i>endosulfan</i> , metoxicloro, endosulfan sulfato	δ - <i>HCH</i> , heptacloro exo-epóxido, heptacloro endo-epóxido α - <i>endosulfan</i> endrín	δ - <i>HCH</i> heptacloro exo-epóxido, heptacloro endo-epóxido o,p'-DDE α - <i>endosulfan</i> o,p'- DDD, p,p'-DDD o,p'- DDT, p,p'-DDT endrín
POC's con mayor frecuencia de aparición	p,p'-DDT (100%) heptacloro (83,33%) p,p'-DDE (83,33%) δ - <i>HCH</i> (66.66%)	p,p'-DDT (100%) β - <i>HCH</i> (83,33%) p,p'-DDD (66,66%)	p,p'-DDT (100%) p,p'-DDD (83,33%) heptacloro (66,66%)	p,p'-DDT (80%) p,p'-DDD (80%)	p,p'-DDT (100%) p,p'-DDD (92,86%), metoxicloro (92,86%) p,p'-DDE (78,57%) heptacloro (78,57%) aldrin (71,43%)	heptacloro (100%) metoxicloro (100%)
POC's concentración más alta	p,p'-DDT 842,413 \pm 6,564 $\mu g/Kg$	p,p'-DDT 260,549 \pm 15,742 $\mu g/Kg$	o,p'-DDT 99,948 \pm 2,630 $\mu g/Kg$	β - <i>HCH</i> 17,176 \pm 0883 $\mu g/Kg$	p,p'-DDD 210,504 \pm 3,830 $\mu g/Kg$	Metoxicloro 45,836 \pm 0,352 $\mu g/Kg$

Análisis y discusión de resultados

Concentración de plaguicidas organoclorados.

La concentración de los POC's cuantificados se compara con un Decreto Real del Gobierno de España, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, denominados Niveles Genéricos de Referencia (NGR) (Niveles Genéricos de Referencia, 2005) y se discuten por tipo grupal de POC's

Comparación de las concentraciones de POC's del grupo de HCH's con los NGR.

Los resultados dan cuenta que en el 43,58% (17) de las muestras no se observaron POC's de este tipo. Esto significa que en el 56,41% (22) de las muestras se cuantifica la presencia de POC's del tipo derivados alicíclicos, con intervalos de concentraciones que varían de la siguiente manera: para el α - HCH entre 1,862 y 3,881 $\mu\text{g/L}$; β - HCH entre 1,267 y 45,414 $\mu\text{g/L}$; γ - HCH entre 1,242 y 5,932 $\mu\text{g/L}$, finalmente δ - HCH (lindano) entre 1,157 y 4,443 $\mu\text{g/L}$. El NGR para (α, β, γ)-HCH es 10 ppb. En la figura 2, se comparan las concentraciones de las muestras de suelos agrícolas donde se cuantificaron los isómeros de HCH con los NGR.

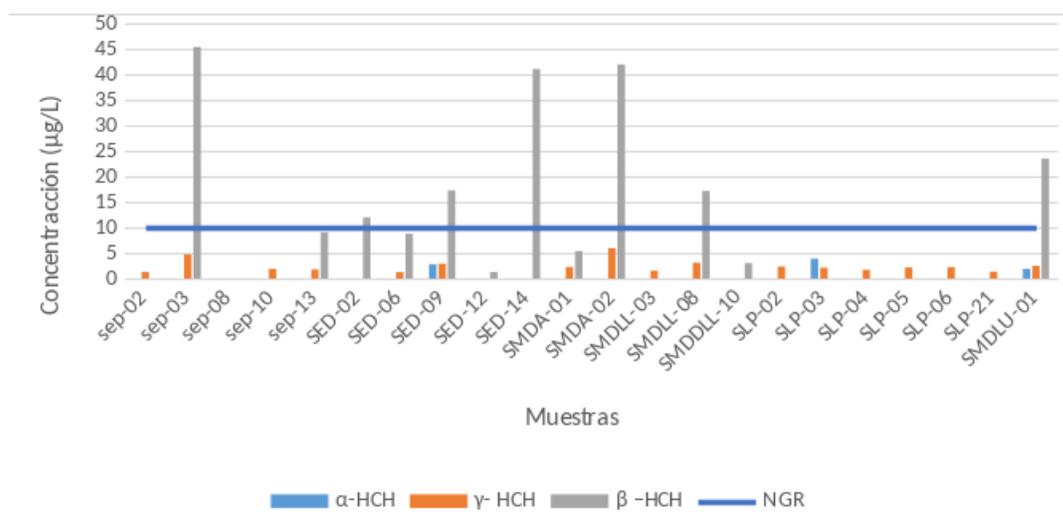


Figure 2: Comparación de la concentración de los plaguicidas del grupo (α, β, γ)-HCH con los NGR

En la figura 2, se muestra que ninguna de las muestras conteniendo alguna cantidad de

POC's del tipo HCH, supera los NGR para $\alpha-HCH$ y $\gamma-HCH$, por lo tanto, se puede inferir que los suelos del primer estrato altitudinal, no se encuentran contaminados con $\alpha-HCH$ o $\gamma-HCH$. Por otra parte, al realizar la comparación de las concentraciones de $\beta-HCH$ cuantificados con los NGR, se observa que el 20,51% (8) de las muestras de los suelos agrícolas del primer estrato altitudinal, poseen concentraciones mayores que los NGR, indicando así que los mismos se encuentran contaminados por el plaguicida organoclorado $\beta-HCH$. Por otra parte, el 79,49% (31) de las muestras del primer estrato altitudinal del municipio Rivas Dávila no se encuentra contaminado con el plaguicida organoclorado $\beta-HCH$, debido a que los mismo no superan los NGR para este plaguicida.

Comparación de las concentraciones de POC's del grupo drines con los NGR.

Los resultados encontrados para cuantificación de POC's del grupo de los drines, indican que el 43,58% (17) de las muestras no presentan cantidades cuantificables de algún organoclorado del grupo de los drines. Por otro lado, el 56,41% (22) de las muestras del 1er estrato altitudinal se cuantificaron POC's del tipo drines, con intervalo de concentraciones que varían para el aldrín entre 1,203 $\mu g/L$ y 8,399 $\mu g/L$ y para el dieldrín entre 1,044 $\mu g/L$ y 9,760 $\mu g/L$. El plaguicida organoclorado endrín, no se encontró en ninguna de las 39 muestras recolectadas. El NGR para aldrín, dieldrín y endrín es 10 ppb. En la figura 3, se comparan las concentraciones de aldrín, dieldrín y endrín presentes en las muestras de suelos agrícolas del primer estrato altitudinal con los NGR.

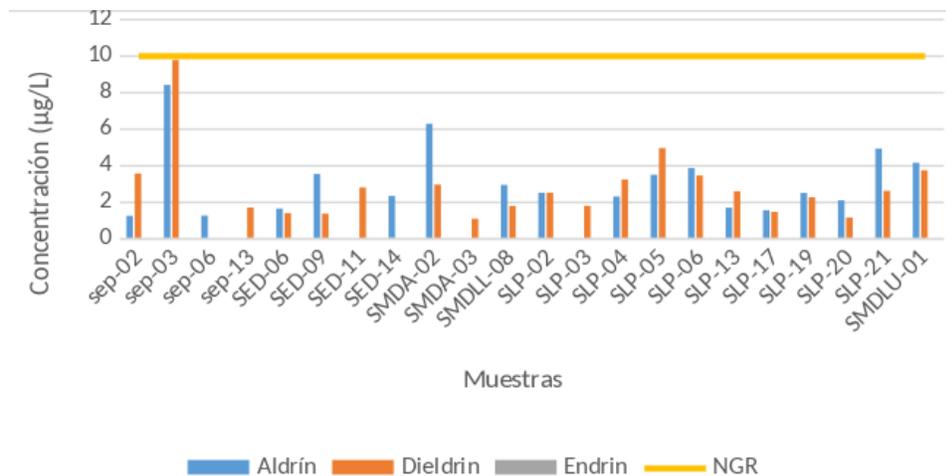


Figure 3: Comparación de la concentración de los plaguicidas del grupo drines con los NGR

En la figura 3, se observa que prácticamente la totalidad de las muestras de suelos agrícolas analizadas en el primer estrato altitudinal del municipio Rivas Dávila, presentaron concentraciones de aldrín y dieldrín menores al NGR, por lo tanto, los suelos del primer estrato altitudinal, no se encuentran contaminados con aldrín, dieldrín y endrín.

Comparación de las concentraciones de POC's del grupo endosulfán con los NGR.

Los resultados indican que en el 43,58% (17) de las muestras, no se encontró ningún plaguicida del grupo de los endosulfanes. Por otro lado, para el 56,41% (22) de las muestras, se cuantifican plaguicidas POC's del tipo endosulfán, con intervalo de concentraciones que varían de la siguiente manera: para el β -endosulfán entre 1,617 y 50,883 $\mu g/L$, para el endosulfán sulfato entre 2,344 y 7,534 $\mu g/L$. Es importante destacar que el α -endosulfán, se cuantificó en solamente una muestra con una concentración de 2,394 $\mu g/L$, esta situación concuerda con el hecho, que esta forma se degrada más rápido (60 días), respecto al isómero β -endosulfán que se presenta en (13) de las muestras. La mayor frecuencia de aparición de este último es debido a su alta persistencia que es de aproximadamente 800 días. Por otro lado, tomando en cuenta que el endosulfán es una mezcla de sus formas (α, β) y debido a que su producto de degradación da como resultado la aparición de endosulfán sulfato, se puede determinar cuantitativamente la efectividad de la degradación debida a la diferencia de la composición química de los suelos agrícolas del primer estrato altitudinal, aplicando una relación de cociente entre las cantidades cuantificadas de endosulfán sulfato y la correspondiente a los isómeros α -endosulfán y β -endosulfán. La relación en cuestión es la siguiente: concentración de endosulfán sulfato/concentración de ($\alpha + \beta$) endosulfán. La aplicación de la relación establecida arroja lo resultados que se presenta en la figura 4.

Se observa en la figura 4, una línea denominada coeficiente, con valor de uno. Un valor mayor de 1 significa alta degradación y un valor menor que 1 todo lo contrario. Los resultados indican que el cociente: endosulfán sulfato/ ($\alpha + \beta$) endosulfán > 1 , se presenta para solamente una muestra, es decir para el 2,56% (1) del total de las muestras del primer estrato altitudinal. Para el 10,25% (4) del total de muestras analizadas, se obtiene el cociente: endosulfán sulfato/ ($\alpha + \beta$) endosulfán < 1 , lo cual significa baja degradación, es decir la aplicación del organoclorado se efectuó en fechas moderadamente cercanas a la de recolección de las muestras, mientras que para el 30.76% (12) de las muestras, que contienen la mezcla de endosulfanes, el cociente : endosulfán sulfato/ ($\alpha + \beta$) endosulfán = 0, debido a que en esas muestras la cantidad de endofusán sulfato es no cuantificable, por lo tanto se infiere que la aplicación de la mezcla de endosulfanes en esos suelos agrícolas hubo de ser aplicado en fecha muy próxima a la de recolección.

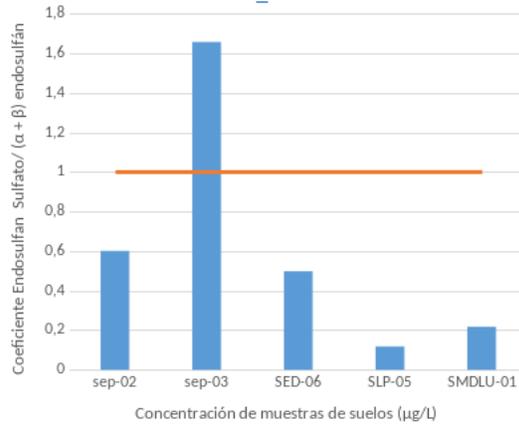


Figure 4: Cociente endosulfán sulfato / (α-endosulfán + β-endosulfán)

El nivel genérico de referencia para α-endosulfán, β-endosulfán y endosulfán sulfato es 600 µg/L. En la figura 5, se comparan las concentraciones de las muestras de suelos agrícolas donde se encontraron alguno de los isómeros de endosulfán.

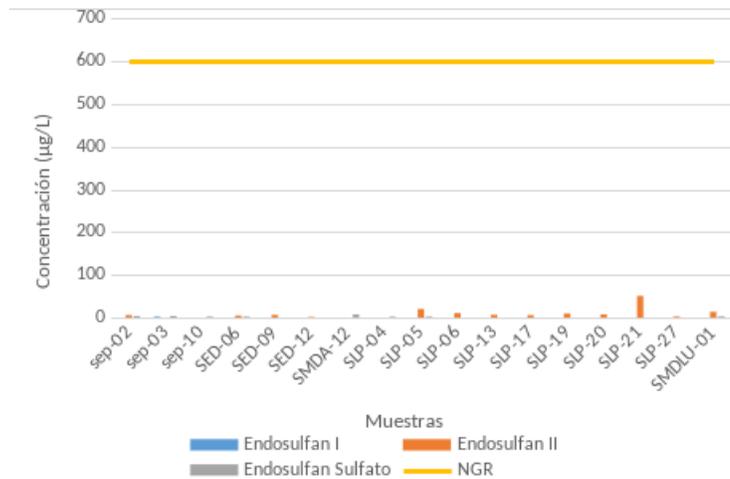


Figure 5: Comparación de la concentración de los plaguicidas del grupo endosulfán con los NGR.

En figura 5, se observa que en las muestras que presentaron concentraciones de β-endosulfán y endosulfán sulfato, resultaron ser menores al valor establecido en los NGR, por lo tanto, los suelos del primer estrato altitudinal, no se encuentran contaminados con concentraciones α-endosulfán, β-endosulfán y endosulfán sulfato.

Comparación de las concentraciones de POC's del grupo del heptacloro con los NGR.

En 30,77% (12) de las muestras, no se encontró ningún plaguicida del grupo heptacloro. Por otro lado, para el 69,23% (27) de las muestras se cuantificó el POC's heptacloro, en un intervalo de concentraciones que oscila entre 1,056 y 8,909 $\mu\text{g}/\text{L}$. En una sola de las muestras que representa el 2,56% del total, se cuantificó el plaguicida organoclorado heptacloro exo-epoxido con una concentración de 1,475 $\mu\text{g}/\text{L}$. Finalmente, cabe destacar que el plaguicida organoclorado heptacloro endo-epoxido, no se detectó o cuantificó en ninguna de las 39 muestras de suelos agrícolas analizadas. El NGR para heptacloro y sus isómeros es 10 $\mu\text{g}/\text{L}$. En la figura 6, se comparan las concentraciones en las muestras de suelos agrícolas para los cuales existe la presencia cuantificable de heptacloro y heptacloro exo-epoxido.

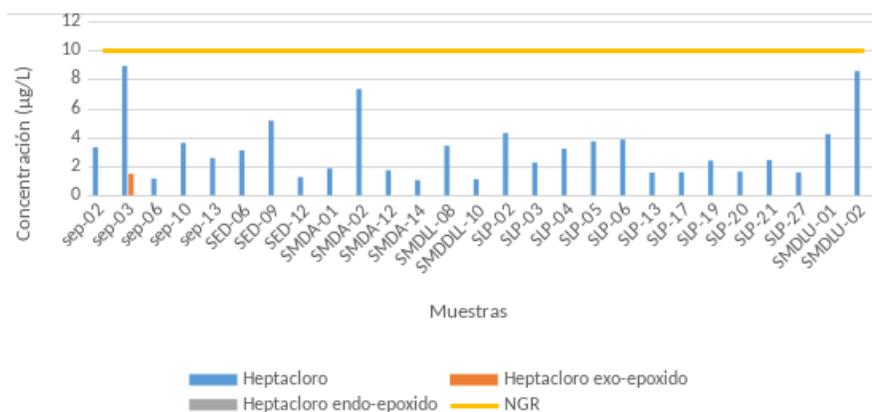


Figure 6: Comparación de la concentración de los plaguicidas del grupo heptacloro con los NGR.

De la figura 6, se puede apreciar que las concentraciones de heptacloro y heptacloro exo-epóxido obtenidas de la cuantificación realizada, resultaron menores al valor de concentración establecido en los NGR, por lo tanto, los suelos del primer estrato altitudinal, no se encuentran contaminados con heptacloro, heptacloro exo-epoxido o heptacloro endo-epoxido.

Comparación de las concentraciones de DDT y sus metabolitos con los NGR.

Se estudió la presencia de los plaguicidas organoclorados del grupo DDT y sus metabolitos en 39 muestras de suelos agrícolas del primer estrato altitudinal del Municipio Rivas

Dávila, encontrándose que solamente en una de las muestras que representa el 2,56% del total, no se cuantificó la presencia de alguno de los plaguicidas de este grupo. Por otra parte para el 97,44% de las muestras analizadas se encuentra presencia de organoclorados del grupo DDT y sus metabolitos, con un intervalo de concentraciones entre 3,380 $\mu\text{g/L}$ y 11,087 $\mu\text{g/L}$ para el o,p'-DDD; entre 2,334 y 842,413 $\mu\text{g/L}$ para el p,p'-DDT; entre 1,819 y 99,948 $\mu\text{g/L}$ para o,p'-DDT; entre 1,738 y 5,362 $\mu\text{g/L}$ para o,p'-DDE; entre 1,368 y 210,504 $\mu\text{g/L}$ para el p,p'-DDD y, finalmente entre 0,642 y 14,419 $\mu\text{g/L}$ para el p,p'-DDE.

En la figura 7, se muestra el grafico del cociente entre la suma de las concentraciones de los metabolitos del p,p'-DDT, los organoclorados p,p'-DDE y p,p'-DDD, respecto a las concentraciones cuantificadas de p,p'- DDT en las muestras recolectadas. Es decir se calcula la relación $([\text{p,p'-DDE}] + [\text{p,p'-DDD}]) / [\text{p,p'-DDT}]$. El gráfico es interceptado en el valor de la unidad, como referencia para evaluar las relaciones obtenidas. El compuesto o,p'-DDT y sus metabolitos no se toman en cuenta por representar una impureza que acompaña al p,p'-DDT que es el principio activo.

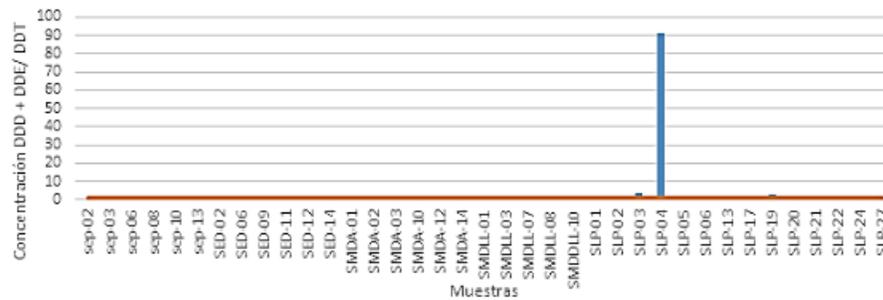


Figure 7: Cociente DDD + DDE / DDT en las muestras de suelos agrícolas del primer estrato altitudinal del Municipio Rivas Dávila.

Para las muestras de suelo de las fincas analizadas se observa en la figura 7, que la degradación del p,p'-DDT se ha llevado a cabo de manera efectiva para el 18,92% (7) de las muestras, ya que el cociente aplicado arroja resultados mayores a uno, indicando que el p,p'-DDT se aplicó en tiempos muy anteriores a la fecha de recolección de las muestras. Para las muestras cuyo cociente es menor a 1, las cuales representan el 81,08% (30 muestras), presentan concentraciones del plaguicida p,p'-DDT que pueden ser catalogadas de reciente aplicación respecto a la fecha de recolección. La muestra SLP-04 arroja un coeficiente exageradamente grande de aproximadamente 90 unidades respecto a las demás, este hecho inusual implica que en esa finca específicamente, se había aplicado plaguicidas con contenido muy alto de p,p'-DDT en fechas muy lejanas a la recolección, lo que permitió que gran parte del p,p'-DDT se metabolizara.

El valor tabulado en los NGR para el p,p'-DDT es de 200 $\mu\text{g}/\text{L}$; para p,p'- DDE es de 600 $\mu\text{g}/\text{L}$ y para el p,p'-DDD el valor es de 700 $\mu\text{g}/\text{L}$. En la figura 8, se muestra la comparación de las concentraciones de p,p'-DDT y algunos de sus metabolitos con los NGR.

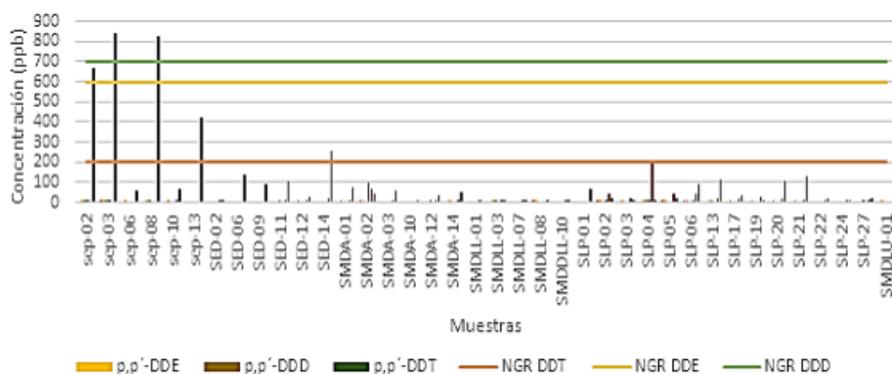


Figure 8: Comparación de la concentración de los plaguicidas del grupo de los DDT con los NGR.

En la figura 8, se puede apreciar que el 12,82% (5) de las muestras superan los NGR para el p,p'-DDT, lo que indica que estos suelos se encuentran contaminados con p,p'-DDT, por el contrario el 87,18% (34) de las muestras de suelos no superan los NGR para el p,p'-DDT, lo que denota que estos suelos agrícolas no se encuentran contaminados con el p,p'-DDT. Por otra parte, el 100% (39) de las muestras, no superaron los NGR para p,p'-DDE o p,p'-DDD, lo que muestra que los suelos agrícolas del primer estrato altitudinal del municipio Rivas Dávila, no se encuentran contaminados con estos plaguicidas organoclorados.

Niveles de concentración del POC'S metoxicloro.

Los resultados exteriorizan que el 53,84% (21) del total de las muestras analizadas no se cuantificó metoxicloro. En contraste, en 46,15% (18) del total de las muestras analizadas, se cuantificó metoxicloro con intervalos de concentraciones que varían entre 6,011 y 45,834 $\mu\text{g}/\text{L}$. La concentración promedio para el metoxicloro es de 16,039 $\mu\text{g}/\text{L}$. Es importante destacar que el metoxicloro no se puede comparar con las concentraciones establecidas en los NGR debido a que este no se encuentra reportado en la tabla respectiva.

Conclusiones

El 97,44% (38) de las muestras presentan plaguicidas organoclorados del tipo DDT y algunos de sus metabolitos, lo cual nos indica que realmente los agricultores del primer estrato altitudinal del municipio Rivas Dávila se encuentran utilizando en sus cultivos, plaguicidas organoclorados del tipo DDT, provocando que el 87,18% (34) de las muestras del suelo recolectadas en esta área de estudio se encuentren potencialmente contaminadas o cercanas a ese nivel respecto al plaguicida p,p'-DDT y sus metabolitos, mientras que el 12,82% (5) de las muestras se encuentran contaminadas con p,p'-DDT.

Las muestras de suelos del primer estrato altitudinal tienen concentraciones cercanas a las establecidas por los NGR para calificar a los suelos como potencialmente contaminados respecto a los plaguicidas organoclorados $\alpha - HCH$, $\beta - HCH$, $\gamma - HCH$, $\delta - HCH$, aldrín, dieldrín, endrín, α -endosulfán, β -endosulfán, endosulfán sulfato, heptacloro y heptacloro exo-epoxido. Las muestras analizadas presentaron concentraciones apreciables del plaguicida metoxicloro, sin embargo, no se encuentran contaminados con heptacloro endo-epoxido.

Bibliography

- [COFEPRIS, 2004] COFEPRIS (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios). 2004. *Catálogo de plaguicidas*. 2004. (disponible en <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx>). Acceso: 02-01-2017.
- [FAO, 2009] FAO (Organización Mundial de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación). 2009. *Guía para la descripción de suelo*. FAO. Organización Mundial de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma, Italia.
- [Hernández y Hansen, 2011] Hernández, A. y Hansen, A. 2011. Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27(2): 115-127.
- [Koning, Cantahede y Benavides, 1994] Koning, H., Cantahede, A. and Benavides, L. 1994. *Desechos peligrosos y salud en América Latina y el Caribe*. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS) de la OPS. Washington, D.C. 63 pp.
- [Ley Forestal de Suelos y Aguas, 2007] Ley Forestal de Suelos y Aguas, Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela No. 38.595 del 2 de febrero de 2007. Gaceta Extraordinaria No. 1.004 del 26 de enero de 1996

- [Ley Orgánica del Ambiente, 2006] Ley Orgánica del Ambiente, Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela, No. 5833 del 22 de diciembre de 2006.
- [Méndez, 2017] Méndez, F. 2017. Trabajo Especial de Grado. *Optimización de un Método de Extracción por Ultrasonido para la Determinación Cuantitativa de Plaguicidas Organoclorados y el Organofosforado Clorpirifos por Cromatografía de Gases en Suelos Agrícolas de un Estrato Altitudinal del Municipio Rivas Dávila del Estado Mérida. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela.*
- [Real Decreto, 2005] Niveles Genéricos de Referencia, Real Decreto (9/2005). (disponible en: <http://www.larioja.org/medio-ambiente/es/suelo/actividades-potencialmente-contaminantes-suelo/niveles-genericos-referencia/niveles-genericos-referencia-ngr>). Acceso: 03-01-2017.
- [OEIDRUS, 2011] OEIDRUS (Oficina Estatal de Información para el Desarrollo Rural Sustentable de Sonora). 2011. *Estadística agrícola*. Disponible en <http://www.oeidrus-sonora.gob.mx/>. Acceso: 02-01-2017. Hora: 5:30pm
- [Rawls, Brakensiek y Saxton, 1982] Rawls, W., Brakensiek, D. and Saxton, K. 1982. *Estimation of soil water properties*. Transactions of the ASAE. 25: 1316-1320.
- [Roberts et al., 1997] Roberts, D., Laughlin, L., Hsheih, P., Legters, J. 1997. DDT, global strategies and Malaria control crisis in South America. *Emerging Infectious Diseases*. 3(3): 295-302.
- [Romero, Corinas y Gutiérrez, 2009] Romero, T., Cortinas, T. y Gutiérrez, V. 2009. *Diagnóstico nacional de los contaminantes orgánicos persistentes en México*. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología. México, D. F.
- [Uzcátegui, Araujo y Mendoza, 2011] Uzcátegui, J., Araujo, Y. y Mendoza L. 2011. Residuos de plaguicidas organoclorados y su relación con parámetros físico-químicos en suelos del municipio Pueblo Llano, Estado Mérida. *Bioagro*, 23: 115-120.
- [Yáñez y Camarena, 2019] Yáñez, A. y Camarena, B. 2019. Salud ambiental en localidades agrícolas expuestas a plaguicidas en Sonora Environmental Health in Agricultural Locations Exposed to Pesticides in Sonora. *Sociedad y Ambiente*. 7(19): 55-82.
- [Yu, 2008] Yu, S. 2008. *The toxicology and biochemistry of insecticides. Chapter 11. Pesticides in Environment*. CRC Press. Boca Raton, FL, USA. 380 pp.